

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-081741

(43)Date of publication of application : 31.03.1998

(51)Int.Cl.

C08G 64/30

(21)Application number : 08-236767

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 06.09.1996

(72)Inventor : KOMIYA KYOSUKE  
HASEGAWA KAZUMI

## (54) PRODUCTION OF AROMATIC POLYCARBONATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing an industrially preferable aromatic polycarbonate, capable of producing an aromatic polycarbonate as much as possible by a polymerizer as small as possible without discoloration and without formation of foreign matter.

SOLUTION: In this method for producing an aromatic polycarbonate from an aromatic dihydroxy compound and a diaryl carbonate by a polymerizer for carrying out polymerization while dripping the reaction mixture along an internally installed material, the polymerizer having the ratio of the total area S(m<sup>2</sup>) of the internally installed material/the inner volume V(m<sup>3</sup>) of the polymerizer in the range of 0.1-300 and a value of clearance L (m) between the surface of the internally installed material and the inner wall face of the polymerizer and the number-average molecular weight Mn of the produced aromatic polycarbonate satisfying the relationship of the equation  $L \geq 5 \times 10^{-6} M_n$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3199644

[Date of registration] 15.06.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-81741

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月31日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup> C 0 8 G 64/30	識別記号 N P U	庁内整理番号	F I C 0 8 G 64/30	N P U	技術表示箇所
--	---------------	--------	----------------------	-------	--------

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平8-236767

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月6日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 小宮 強介

岡山県倉敷市瀬道3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 長谷川 和美

岡山県倉敷市瀬道3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカーボネートの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 できるだけ小さい重合器でより多くの芳香族ポリカーボネートを、着色させたり、異物を生成させることなく製造できる、工業的に好ましい芳香族ポリカーボネートの製造方法を提供する。

【解決手段】 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートから、内装物に沿わせて落下させながら重合させる重合器を用いて芳香族ポリカーボネートを製造するに当たり、該内装物の総表面積 $S$  (m<sup>2</sup>) / 重合器内容量 $V$  (m<sup>3</sup>) が0.1~300の範囲であり、かつ内装物表面と重合器内壁面のクリアランス $L$  (m) の数値が製造する芳香族ポリカーボネートの数平均分子量 $M_n$ に対して $L \geq 6 \times 10^{-6} M_n$ の関係を満足する重合器を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートから、内装物に沿わせて落下させながら重合させる重合器を用いて芳香族ポリカーボネートを製造するに当たり、該内装物の総表面積 $S$  ( $m^2$ )、重合器内容量 $V$  ( $m^3$ ) の各数値の比 $S/V$ が0.1~300の範囲であり、かつ内装物表面と重合器内壁面とのクリアランス $L$  ( $m$ ) の数値が製造する芳香族ポリカーボネートの数平均分子量 $M_n$ に対して下記式(1)：

$$L \geq 5 \times 10^{-4} M_n \quad (1)$$

の関係を満足する重合器を用いることを特徴とする、芳香族ポリカーボネートの製造方法。

【請求項2】 内装物が重合器上部から重合器下部へ鉛直方向につながっている内装物であり、かつ該内装物が複数設置されている重合器を用いることを特徴とする請求項1記載の芳香族ポリカーボネートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、芳香族ポリカーボネートの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、芳香族ポリカーボネートは、耐熱性、耐衝撃性、透明性などに優れたエンジニアリングプラスチックとして、多くの分野において幅広く用いられている。この芳香族ポリカーボネートの製造方法については、従来種々の研究が行われ、その中で、芳香族ジヒドロキシ化合物、例えば2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノールAという。)とホスゲンとの界面重縮合法が工業化されている。

【0003】 しかしながら、この界面重縮合法においては、有毒なホスゲンを用いなければならないこと、副生する塩化水素や塩化ナトリウム及び、溶媒として大量に用いる塩化メチレンなどの含塩素化合物により装置が腐食すること、ポリマー物性に悪影響を及ぼす塩化ナトリウムなどの不純物や残留塩化メチレンの分離が困難なことなどの問題があった。

【0004】 一方、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとから、芳香族ポリカーボネートを製造する方法としては、例えば、ビスフェノールAとジフェニルカーボネートを溶融状態でエステル交換し、副生するフェノールを抜き出しながら重合するエステル交換法が以前から知られている。エステル交換法は、界面重縮合法と異なり、溶媒を使用しないなどの利点がある一方、重合が進行すると共にポリマーの粘度が上昇し、副生するフェノールなどを効率よく系外に抜き出す事が困難になり、重合度を上げにくくなるという本質的な問題があった。

【0005】 従来、芳香族ポリカーボネートをエステル交換法で製造するための重合器としては、種々の重合器

が知られている。攪拌機を備えた釜型の攪拌槽型重合器を用いる方法は、一般に広く知られている。しかしながら、釜型の攪拌槽型重合器は容積効率が高く、シンプルであるという利点を有するが、小スケールでは効率的に重合を進められるものの、工業的規模では、上述したように重合の進行と共に副生するフェノールを効率的に系外に抜き出す事が困難となり重合速度が極めて低くなるという問題を有している。

【0006】 すなわち、大スケールの釜型の攪拌槽型重合器は、通常、蒸発面積に対する液容量の比率が小スケールの場合に比べて大きくなり、いわゆる液深が大きな状態となる。この場合、重合度を高めていくために真空度を高めていっても、攪拌槽の下部は液深があるために実質上高い圧力で重合される事になり、フェノール等は効率的に抜けにくくなるのである。

【0007】 この問題を解決するため、高粘度状態のポリマーからフェノール等を抜き出すための工夫が種々なされている。例えば特公昭50-19600号公報ではベント部を有するスクリー型重合器を用いる方法、特公昭52-36159号公報では噛合型2軸押出機を用いる方法、また特公昭53-5718号公報では薄膜蒸発型反応器、例えばスクリー蒸発器や遠心薄膜蒸発器等を用いる方法が記載されており、さらに特開平2-153923号公報では、遠心薄膜型蒸発装置と横型攪拌重合槽を組み合わせて用いる方法が具体的に開示されている。

【0008】 これらの重合器の内、スクリー型蒸発器や横型攪拌槽等の横型重合器は、主に回転攪拌により表面更新性を極力高めることによって、フェノール等を効率的に抜き出そうとしたものである。例えば、特公昭50-19600号公報では、「液状の反応混合物とガスなしいは蒸気空間との間に比較的大きく絶えず更新する相の境界が生じ、この事により液状の反応物から分離する気化性の反応生成物は極めて速やかに除去される」と記載され、気液界面の表面更新の効果によりフェノール等を効果的に抜き出せる事が示唆されている。また特公昭52-36159号公報では、表面更新効果がスクリー回転数、反応部のスクリー表面積、反応部のスクリー総ピッチ数、原料供給量、及び反応部のスクリー1ピッチ当たりの全有効体積の関数として定義され、その値が所定の範囲内にある事的重要性が指摘されている。

【0009】 しかしながら、これらの重合器では、表面更新性を高めるために、スクリーや攪拌軸等の回転攪拌動力を必要とするが、芳香族ポリカーボネートは特に分子量が高くなるに伴い粘度が著しく高くなるため、非常に大きな動力が必要となる。しかも、粘度が高い場合には、如何に大きな動力を用いてもポリマーが大きなシェアを受けるため分子鎖の切断が生じ、結果として分子量上昇速度は遅くなり、高分子量の芳香族ポリカーボ

ネートを製造することはできない。また、大きなシェアーを受ける為によりポリマーの着色が起る等、ポリマー品質にも重大な悪影響を及ぼしていた。さらに、工業的規模で実施する場合、攪拌軸の強度や動力の制限から装置の大きさが制限され、芳香族ポリカーボネートの生産量を容易に高められないという問題点も有していた。

【0010】一方、遠心薄膜型蒸発器に関しては、特開平2-153923号公報において、エステル交換反応の最終段階における重合反応器として遠心薄膜型蒸発器を用いる場合には、反応混合物の単位処理量当たりの蒸発表面積を大きくすることができるので、反応混合物の遠心薄膜型蒸発器における滞留時間を短くできるものの、生成するポリマーの一部は、回転軸、羽根、内部軸受けなどに付着して長い熱履歴を経るため、黒変した分解物がポリマーに混入するという問題点があることが指摘されている。該公報ではこの問題を避けるため、エステル交換反応の最終段階でなく、中間段階で遠心薄膜型蒸発器を用いる方法が開示されている。しかしながら、遠心薄膜型蒸発器は蒸発器の内壁部分のみで薄膜を形成しているため重合器としての容積効率が極めて小さく、充分な反応時間を得ようとすればリアクターが大きくなりすぎ、工業的には好ましくないという別の問題も有していた。

【0011】このような問題を解決する手段として、本発明者らは特開平7-292509号公報に多孔板から自由落下させながら重合させる方法を開示し、着色のない高品質の芳香族ポリカーボネートを高い重合速度で製造できることを明らかにした。また、該公報の比較例にはワイヤに沿わせて落下させながら重合させる方法も示されているが、工業的にはより生産性を向上させるために、できるだけ小さい重合器で異物を生成させることなしにより多くの芳香族ポリカーボネートを製造する方法が望まれている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】不純物や残留塩化メチレンの分離の問題のないエステル交換法により芳香族ポリカーボネートを製造する場合、釜型の攪拌槽型重合器、槽型重合器、遠心薄膜型重合器等を用いた従来提案されている重合方式では、フェノールの抜き出し効率の悪さや、攪拌動力の大きさ、シェアーによる分子鎖の切断とそれに伴う分子量上昇速度の低下やポリマーの着色、長い熱履歴を経た分解物のポリマーへの混入、容積効率の小ささ等、様々な問題を有していた。本発明の課題は、これらの問題がなく、できるだけ小さい重合器でより多くの芳香族ポリカーボネートを、着色させたり、異物を生成させることなく製造できる、生産性の高い工業的に好ましい方法を提供する事である。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を進めた結果、特定の重合器を

用いて重合を行う事によりその目的を達成できる事を見だし、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(1)芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートから、内装物に沿わせて落下させながら重合させる重合器を用いて芳香族ポリカーボネートを製造するに当たり、該内装物の総表面積 $S$  (m<sup>2</sup>)、重合器内容量 $V$  (m<sup>3</sup>)の各数値の比 $S/V$ が0.1~300の範囲であり、かつ内装物表面と重合器内壁面のクリアランス $L$  (m)の数値が製造する芳香族ポリカーボネートの数平均分子量 $M_n$ に対して下記式(1)；

$$L \geq 5 \times 10^{-4} M_n \quad (1)$$

の関係を満足する重合器を用いることを特徴とする。芳香族ポリカーボネートの製造方法。(2)内装物が重合器上部から重合器下部へ鉛直方向につながっている内装物であり、かつ該内装物が複数設置されている重合器を用いる上記(1)記載の芳香族ポリカーボネートの製造方法、を提供するものである。

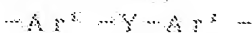
【0014】従来、フェノール等を効率的に抜き出して芳香族ポリカーボネートを製造しようとする場合、前述した槽型重合器の如く回転攪拌により表面更新性を高める試みがなされてきた。しかしながら、驚くべき事に本発明の条件を満足する重合器を用いて重合すれば、必ずしも回転攪拌が必須でなく、高い重合速度で高品質の芳香族ポリカーボネートを製造できる事も明らかになった。このことも本発明の大きな特徴である。

【0015】以下に本発明について詳細に説明する。本発明において、芳香族ジヒドロキシ化合物とは、次式で示される化合物である。



(式中、Arは2価の芳香族基を表す。)

2価の芳香族基Arは、好ましくは例えば、次式で示されるものである。



(式中、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は、各々独立にそれぞれ炭素数5~70を有する2価の炭素環式又は複素環式芳香族基を表し、Yは炭素数1~30を有する2価のアルカン基を表す。)

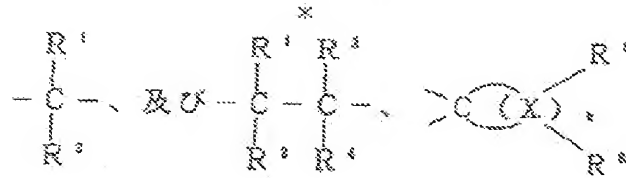
2価の芳香族基Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>において、1つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。

【0016】複素環式芳香族基の好ましい具体例としては、1ないし複数の環形成酸素原子、酸素原子又は硫黄原子を有する芳香族基を挙げることができる。2価の芳香族基Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は、例えば、置換又は非置換のフェニレン、置換又は非置換のビフェニレン、置換または非置換のピリジレンなどの基を表す。ここで置換基は前述のとおりである。2価のアルカン基Yは、例えば、下

記化1で示される有機基である。

【0017】

\*【化1】



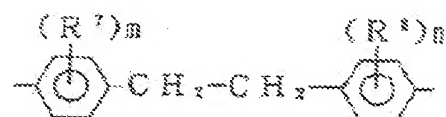
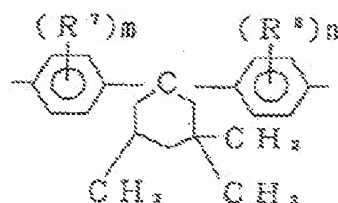
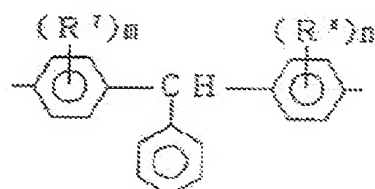
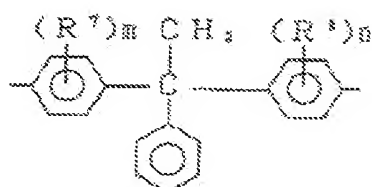
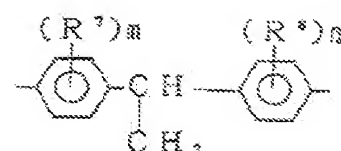
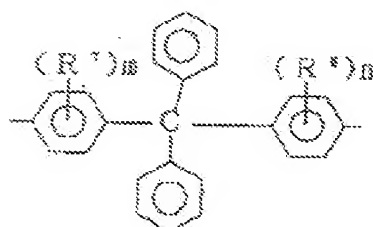
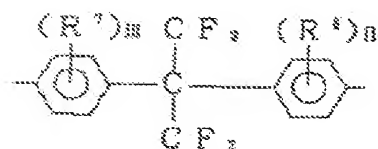
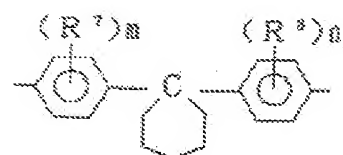
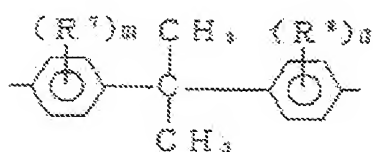
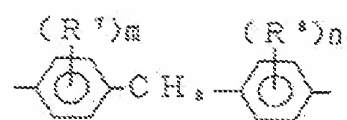
【0018】(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は、各々独立に水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基、環構成炭素数5～10の炭素環式芳香族基、炭素数6～10の炭素環式アラルキル基を表す。 $k$ は3～11の整数を表し、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ は、各Xについて個々に選択され、お互いに独立に、水素または炭素数1～6のアルキル基を表し、Xは炭素を表す。また、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ において、一つ以上の水素原子が反応に悪影響を及ぼさない範囲で他の置

換基、例えばハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基等によって置換されたものであっても良い。)

このような2価の芳香族基Arとしては、例えば、下記化2で示されるものが挙げられる。

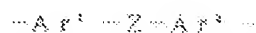
【0019】

【化2】



【0020】(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基またはフェニル基であって、 $m$ および $n$ は1～4の整数で、 $m$ が2～4の場合には各 $R^7$ はそれぞれ同一でも異なるものであってもよいし、 $n$ が2～4の場合には各 $R^8$ はそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。)

さらに、2価の芳香族基 $A_1$ は、次式で示されるものであってもよい。

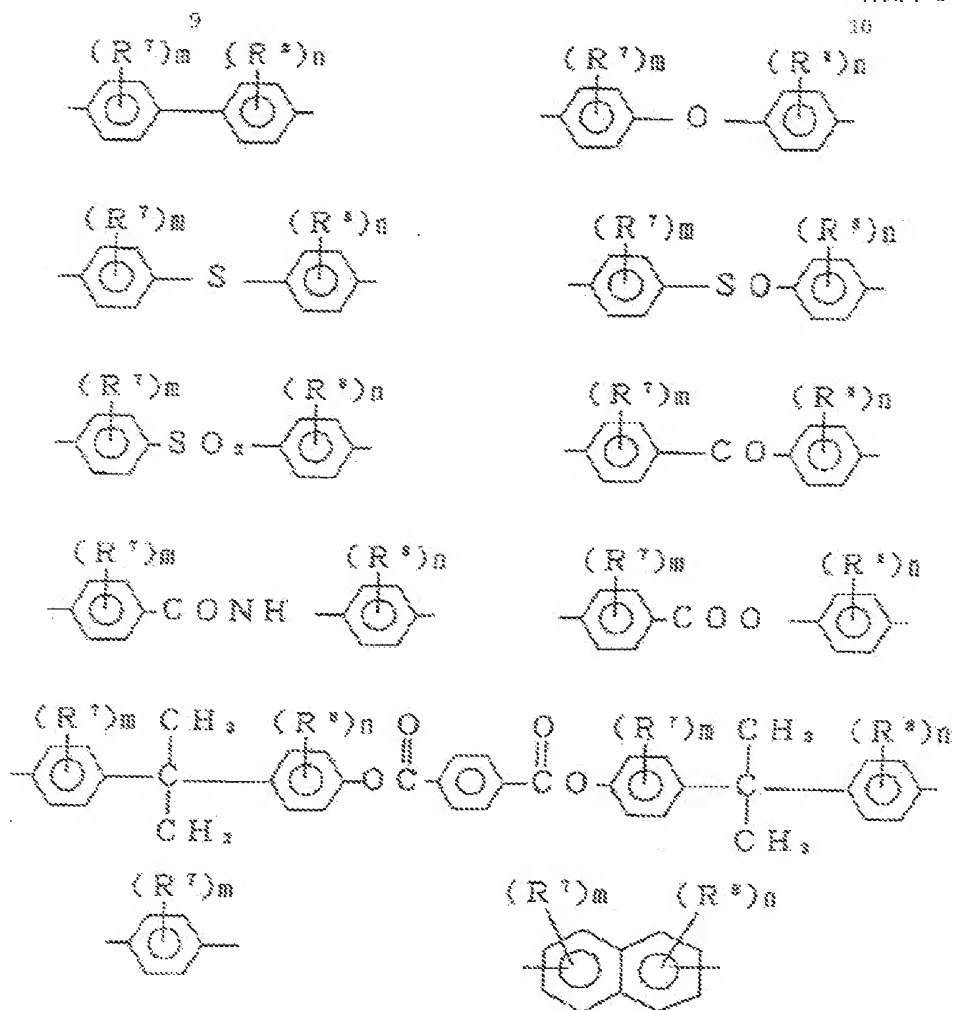


(式中、 $A_1$ 、 $A_2$ は前述の通りで、 $Z$ は単結合又は $\text{---O---}$ 、 $\text{---CO---}$ 、 $\text{---S---}$ 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、 $\text{---SO---}$ 、 $\text{---COO---}$ 、 $\text{---CON(R')---}$ などの2価の基を表す。ただし、 $R'$ は前述のとおりである。)

このような2価の芳香族基 $A_1$ としては、例えば、下記化3で示されるものが挙げられる。

【0021】

【化3】

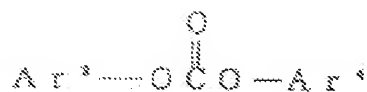


【0022】(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $m$ および $n$ は、前述のとおりである。)

本発明で用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物は、単一種類でも2種類以上でもかまわない。芳香族ジヒドロキシ化合物の代表的な例としてはビスフェノールAが挙げられる。本発明で用いられるジアリールカーボネートは、下記化4で表される。

【0023】

【化4】



【0024】(式中、 $Ar^3$ 、 $Ar^4$ はそれぞれ1価の芳香族基を表す。)

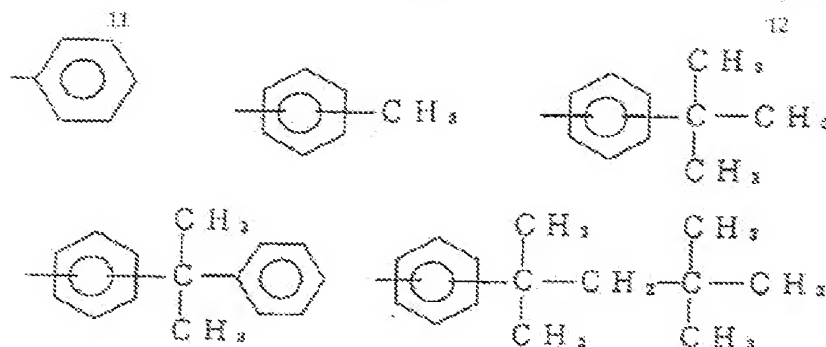
$Ar^3$ 及び $Ar^4$ は、1価の炭素環式又は炭素環式芳香族基を表すが、この $Ar^3$ 、 $Ar^4$ において、1つ以上

の水素原子が、反応に影響を及ぼさない他の置換基。例えば、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。 $Ar^3$ 、 $Ar^4$ は同じものであっても良いし、異なるものであっても良い。

【0025】1価の芳香族基 $Ar^3$ 及び $Ar^4$ の代表例としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ピリジル基を挙げる事ができる。これらは、上述の1種以上の置換基で置換されたものでも良い。好ましい $Ar^3$ 及び $Ar^4$ としては、それぞれ例えば、下記化5などが挙げられる。

【0026】

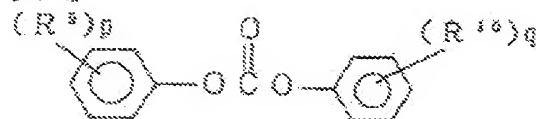
【化5】



【0027】ジアリールカーボネートの代表的な例としては、下記化8で示される。

【0028】

【化8】



【0029】(式中、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は、各々独立に水素原子、炭素数1～10を有するアルキル基、炭素数1～10を有するアルコキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基又はフェニル基を示し、 $p$  及び  $q$  は1～5の整数で、 $p$  が2以上の場合には、各  $R^9$  はそれぞれ異なるものであっても良いし、 $q$  が2以上の場合には、各  $R^{10}$  は、それぞれ異なるものであっても良い。)

このジフェニルカーボネート類の中でも、非置換のジフェニルカーボネートや、ジトリルカーボネート、ジ-1-ブチルフェニルカーボネートのような低級アルキル置換ジフェニルカーボネートなどの対称型ジアリールカーボネートが好ましいが、特にもっとも簡単な構造のジアリールカーボネートであるジフェニルカーボネートが好適である。

【0030】これらのジアリールカーボネート類は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの使用割合(仕込比率)は、用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートの種類や、重合温度その他の重合条件によって異なるが、ジアリールカーボネートは芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、通常0.9～2.5モル、好ましくは0.95～2.0モル、より好ましくは0.98～1.5モルの割合で用いられる。本発明の方法で得られる芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は、通常500～10000の範囲であり、好ましくは2000～8000の範囲である。

【0031】本発明では、内装物に沿わせて落下させながら重合させる重合器を用いて芳香族ポリカーボネートを製造する。本発明において内装物とは、その内装物の表面に沿ってポリマーが落下できるものを言う。例えば内装物を重合器に固定するためのサポート類は、そのサ

ポート表面に沿ってポリマーが落下できる場合は内装物とみなし、そのサポート表面に沿ってポリマーが落下できない場合は内装物とはみなさない。内装物の中でも、特に重合器の上部から下部へ鉛直方向につながっている内装物が好ましい。この場合、つながっているというのは内装物が直接重合器上部及び下部に接していてもよいし、単に重合器上部の空間と重合器下部の空間をつなげているだけで、重合器に直接接していなくてもかまわない。このような内装物としては、例えば重合器の上部から下部へ鉛直方向につながって設置されているワイヤー、チューブ、チェーン、ワイヤーロープ、スプリング、平板等が挙げられる。このような内装物は、重合器内に複数設置されていることが好ましい。内装物に沿わせてポリマーを落下させるために、重合器上部にポリマーを供給するための多孔板を設け、多孔板の各孔と内装物を接続させておくことも好ましい方法である。その他の内装物としては、充填剤タイプのものが挙げられる。このような内装物としては、例えばラシヒリング、レンジリング、ボールリング、ベルサドル、インタロックサドル、ディクソンパッキング、マクマホンパッキング、ベリバック、スルザーパッキング、メラバック等が挙げられる。

【0032】本発明において、内装物の総表面積とは表面に沿ってポリマーが落下できる部分の面積の合計であり、内装物の総表面積  $S$  ( $m^2$ )、重合器内容量  $V$  ( $m^3$ ) の各数値の比  $S/V$  が0.1～300の範囲である事が必要である。 $S/V$  の値が0.1より小さい場合は、単位重合器内容量当たりの重合能力が低下し、結果として大きな重合器が必要となるため好ましくない。また、 $S/V$  の値が300より大きい場合には、製造する芳香族ポリカーボネート中の異物量が多くなる。 $S/V$  は好ましくは0.2～200の範囲であり、更に好ましくは0.3～120の範囲である。

【0033】本発明において、内装物と重合器内壁面とのクリアランス  $L$  ( $m$ ) の値が製造する芳香族ポリカーボネートの数平均分子量  $M_n$  に対して下記式(1)：

$$L \geq 5 \times 10^{-6} M_n \quad (1)$$

の関係を満足する重合器を用いることが必要である。ここで重合器内壁面とは、重合器の側面の内壁面を意味し、例えば、図3(a)、(b)で重合器内壁面2とし



て図示される部分である。内装物3と重合器内壁面2とのクリアランスとは、内装物の重合器内壁面に最も近づいている箇所の該内装物表面と重合器内壁面との最短距離4を表す。クリアランスL (mm)の数値が式(1)の条件を満足しない場合には、異物の少ない芳香族ポリカーボネートを製造することはできない。

【0034】本発明によって芳香族ポリカーボネートを製造する際、本発明の条件を満足する重合器は1基用いても良いし、又は2基以上組み合わせて用いても構わない。また、本発明の条件を満足する重合器と他の重合器を組み合わせて芳香族ポリカーボネートを製造することも可能である。例えば重合の初期に芳香族ジヒドロキシ化合物とシアリールカーボネートから製型攪拌機を用いて重合してプレポリマーを製造し、そのプレポリマーを本発明の条件を満足する重合器を用いて重合する方法等は、本発明の好ましい態様の一つである。

【0035】本発明で用いることのできる重合器の具体例について図を用いて説明するが、本発明で用いることのできる重合器は、これらの具体例に限定されるものではない。図1(a)は、複数の平板7を備え、この平板に沿ってポリマー8を落下させながら重合させるタイプの重合器1の正面から見た断面図、図1(b)はその上から見た断面図である。原料供給口5から導入されたプレポリマーは分散板6で内装物である複数の平板7に分散される。平板7に沿って落下するポリマー8からは、蒸発面9より芳香族モノヒドロキシ化合物等が蒸発する。重合器内部は減圧下にコントロールされており、芳香族モノヒドロキシ化合物等や、必要に応じてガス供給口10から供給される不活性ガスなどは、ベント口11より排出される。落下する間に重合度の高められたポリマーは、排出口12より排出される。内装物である複数の平板7の総表面積S (m<sup>2</sup>)と重合器内容量V (m<sup>3</sup>)の各数値の比S/Vは、0.1~300の範囲内であり、かつ平板7表面と重合器内壁面2のクリアランスL (mm)の数値は排出される芳香族ポリカーボネートの数平均分子量M<sub>n</sub>に対して式(1)の関係を満足している。排出されたポリマーを再び原料供給口5に供給して更に分子量を高めることも可能である。重合はバッチ方式でも連続方式でも可能である。バッチ方式で行う場合には、排出されたポリマーを繰り返し原料供給口5に供給しながら重合する事も可能である。連続方式としては、原料供給口5に連続的にポリマーを供給し、排出口12より重合度の高められたポリマーを連続的に抜き出す方式や、排出されたポリマーを繰り返し原料供給口5に供給すると共に、新たなプレポリマーを連続的に原料供給口5に供給し、排出されたポリマーの一部を連続的に抜き出し、残りのポリマーを再び原料供給口5から供給する方式等が挙げられる。なお、重合器はジャケットまたはヒーター等により加熱され、かつ保温されている。

【0036】図2(a)は、複数のワイヤ13を備え、このワイヤに沿ってポリマー8を落下させながら重合させるタイプの重合器1の正面から見た断面図、図2(b)はその上から見た断面図である。原料供給口5から導入されたプレポリマーは分散板6で内装物である複数のワイヤ13に分散される。ワイヤ13に沿って落下するポリマー8からは、蒸発面9より芳香族モノヒドロキシ化合物等が蒸発する。重合器内部は減圧下にコントロールされており、芳香族モノヒドロキシ化合物等や、必要に応じてガス供給口10から供給される不活性ガスなどは、ベント口11より排出される。落下する間に重合度の高められたポリマーは、排出口12より排出される。内装物である複数のワイヤの総表面積S (m<sup>2</sup>)と重合器内容量V (m<sup>3</sup>)の各数値の比S/Vは、0.1~300の範囲内であり、かつワイヤ表面と重合器内壁面のクリアランスL (mm)の数値は排出される芳香族ポリカーボネートの数平均分子量M<sub>n</sub>に対して式(1)の関係を満足している。排出されたポリマーを再び原料供給口5に供給して更に分子量を高めることも可能である。重合はバッチ方式でも連続方式でも可能である。バッチ方式で行う場合には、排出されたポリマーを繰り返し原料供給口5に供給しながら重合する事も可能である。連続方式としては、原料供給口5に連続的にポリマーを供給し、排出口12より重合度の高められたポリマーを連続的に抜き出す方式や、排出されたポリマーを繰り返し原料供給口5に供給すると共に、新たなプレポリマーを連続的に原料供給口5に供給し、排出されたポリマーの一部を連続的に抜き出し、残りのポリマーを再び原料供給口5から供給する方式等が挙げられる。なお、重合器はジャケットまたはヒーター等により加熱され、かつ保温されている。

【0037】本発明において、芳香族ジヒドロキシ化合物とシアリールカーボネートを反応させて芳香族ポリカーボネートを製造するに当たり、反応の温度は、通常50~350℃、好ましくは100~250℃の温度の範囲で選ばれる。反応の進行にともなって、芳香族モノヒドロキシ化合物が生成してくるが、これを反応系外へ除去する事によって反応速度が高められる。従って、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素や低級炭化水素ガスなど反応に悪影響を及ぼさない不活性なガスを導入して、生成してくる芳香族モノヒドロキシ化合物をこれらのガスに同伴させて除去する方法や、減圧下に反応を行う方法などが好ましく用いられる。好ましい反応圧力は、製造する芳香族ポリカーボネートの種類や分子量、重合温度等によっても異なるが、例えばビスフェノールAとシアリールカーボネートから芳香族ポリカーボネートを製造する場合、数平均分子量が1000以下の範囲では、50 mmHg~常圧の範囲が好ましく、数平均分子量が1000~2000の範囲では、3 mmHg~50 mmHgの範囲が好ましく、数平均分子量が2000

以上の範囲では、2.0 mmHg以下が好ましく、1.0 mmHg以下がより好ましく、特に2 mmHg以下が好ましい。

【0038】減圧下で、かつ前述した不活性ガスを導入しながら反応を行う方法も好ましく用いられる。エステル交換反応は、触媒を加えずに実施する事ができるが、重合速度を高めるため、必要に応じて触媒の存在下で行われる。重合触媒としては、この分野で用いられているものであれば特に制限はないが、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物類；水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素テトラメチルアンモニウムなどのホウ素やアルミニウムの水素化物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第四級アンモニウム塩類；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水素化合物類；リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カルシウムメトキシドなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシド類；リチウムフェノキシド、ナトリウムフェノキシド、マグネシウムフェノキシド、 $\text{LiO}-\text{Ar}-\text{OLi}$ 、 $\text{NaO}-\text{Ar}-\text{ONa}$ （Arはアリール基）などのアルカリ金属またはアルカリ土類金属のアリーロキシド類；酢酸リチウム、酢酸カルシウム、安息香酸ナトリウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の有機酸塩類；酸化亜鉛、酢酸亜鉛、亜鉛フェノキシドなどの亜鉛化合物類；酸化ホウ素、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリフェニル、 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)\text{NB}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)$ で表されるアンモニウムボレート類、 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)\text{PB}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)$ で表されるホスホニウムボレート類（ $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ は前記1の説明通りである。）などのホウ素の化合物類；酸化ケイ素、ケイ酸ナトリウム、テトラアルキルケイ素、テトラアリールケイ素、ジフェニルエチルエトキシケイ素などのケイ素の化合物類；酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムエトキシド、ゲルマニウムフェノキシドなどのゲルマニウムの化合物類；酸化スズ、ジアルキルスズオキシド、ジアルキルスズカルボキシレート、酢酸スズ、エチルスズトリブトキシドなどのアルコキシ基またはアリーロキシ基と結合したスズ化合物、有機スズ化合物などのスズの化合物類；酸化鉛、酢酸鉛、炭酸鉛、塩基性炭酸塩、鉛及び有機鉛のアルコキシドまたはアリーロキシドなどの鉛の化合物；第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、第四級アルソニウム塩などのオニウム化合物類；酸化アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモンの化合物類；酢酸マンガン、炭酸マンガン、ホウ酸マンガンなどのマンガンの化合物類；酸化チタン、チタンのアルコキシドまたはアリーロキシドなどのチタンの化合物類；酢酸ジルコニウム、酸化ジルコニウ

ム、ジルコニウムのアルコキシド又はアリーロキシド、ジルコニウムアセチルアセトンなどのジルコニウムの化合物類などの触媒を挙げることができる。

【0039】触媒を用いる場合、これらの触媒は1種だけで用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。また、これらの触媒の使用量は、原料の芳香族ジヒドロキシ化合物に対して、通常 $10^{-3}\sim 1$ 重量%、好ましくは $10^{-3}\sim 10^{-1}$ 重量%の範囲で選ばれる。本発明の方法を達成する重合器の材質に特に制限はなく、通常ステンレススチールやニッケル、ガラスライニング等から選ばれる。

【0040】

【発明の実施の形態】以下に、実施例を挙げて説明する。なお、分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した数平均分子量（以下、 $M_n$ と略す。）である。カラーは、CIELAB法により試験片厚み3.2 mmで測定し、黄色度を $b^*$ 値で示した。0.5  $\mu\text{m}$ から20  $\mu\text{m}$ の範囲の微小異物の量は、ハイアックロイコ社製の異物測定器により測定した。重合器の重合能力は、その重合器の芳香族ポリカーボネート製造量を $Q$ （ $\text{ton/hr}$ ）、その重合器での数平均分子量の増加量を $M_n^*$ 、重合器内容量を $V$ （ $\text{m}^3$ ）として、 $Q \times M_n^* \div V$ であらわした。

【0041】

【実施例1】図1（a）に示すような、複数の平板を有する円筒状の重合器を用いて反応を行った。この重合器は、内径0.3 m、重合器内容量容積0.59  $\text{m}^3$ であり、内装物として、厚み2 mm、幅0.03 m、高さ8 mのSUS316L製平板を8枚備えており、内装物の総表面積は4.1  $\text{m}^2$ であり、 $S/V$ の値は7.0である。重合器内壁面に最も近い平板と重合器内壁面とのクリアランスは、0.068 mである。重合器に供給されたポリマーは分散板により各平板の両面に均一に分配される。重合器の外側はジャケットになっており、熱媒で加温されている。

【0042】この重合器に、ビスフェノールAとジフェニルカーボネート（対ビスフェノールAモル比1.06）から製造した、 $M_n 6000$ の芳香族ポリカーボネートのプレポリマーを0.02  $\text{ton/hr}$ の流量で連続的に供給し、255℃、圧力0.4 Torrの条件で、排出口から芳香族ポリカーボネートを連続的に抜き出しながら重合を行った。50時間後に排出口から排出された芳香族ポリカーボネートは $M_n 11000$ であり、着色のない（ $b^*$ 値3.4）透明なポリマーであった。クリアランス $l$ （m）の値は、式（1）の条件を満たしている。0.5  $\mu\text{m}$ から20  $\mu\text{m}$ の範囲の微小異物の量は980個/gと少なかった。重合器の重合能力は17.1（ $\text{ton/m}^3 \cdot \text{hr}$ ）であった。

【0043】

【実施例2～6】実施例1と同様に平板を内装物とする

種々の重合器を用いて、ビスフェノールAとジフェニルカーボネートから製造した、異なるMnの芳香族ポリカーボネートのプレポリマーを種々の重合条件で重合を行った。結果をまとめて表1、表2に示す。

【0044】

【比較例1】重合器内壁面に最も近い平板と重合器内壁面とのクリアランスが0.05mである他は、実施例1と全く同様に重合を行った。結果を表1、表2に示す。

【0045】

【比較例2】平板の枚数が800枚である他は、実施例5と全く同様に重合を行った。結果を表1、表2に示す。

【0046】

【比較例3】回転直径0.25mの攪拌軸を2本有する内容積0.0m<sup>3</sup>、長さ3mの横型攪拌槽に、実施例3と同様の芳香族ポリカーボネートのプレポリマーを連続的に供給して攪拌回転数10rpmで重合を行った。プレポリマーの供給量、重合温度、及び重合圧力は実施例8と全く同じにした。50時間後に重合器から排出された芳香族ポリカーボネートのMnは5100であり、重合器の重合能力は、47(ton/m<sup>2</sup>・hr)であった。また、得られた芳香族ポリカーボネートには、着色が認められた(b<sup>\*</sup>値3.8)。0.5μmから20μmの範囲の微小異物の量は3980個/gであった。

【0047】

【実施例7】図2(a)に示すような、複数のワイヤを有する円筒状の重合器を用いて反応を行った。この重合器は、内径0.3m、重合器内容積容積0.59m<sup>3</sup>であり、内装物として、太さ1mm、長さ8mのSUS316L製ワイヤを150本備えており、内装物の表面積は3.8m<sup>2</sup>であり、S/Vの数値は8.4である。重合器内壁面に最も近いワイヤと重合器内壁面とのクリアランスは、0.035mである。重合器に供給されたポリマーは分散板により各ワイヤに均一に分配される。重合器の外側はジャケットになっており、熱媒で加温されている。

【0048】この重合器に、ビスフェノールAとジフェニルカーボネート(対ビスフェノールAモル比1.07)から製造した、Mn2100の芳香族ポリカーボネートのプレポリマーを0.025ton/hrの流量で連続的に供給し、245℃、圧力0.5Torrの条件で、排出口から芳香族ポリカーボネートを連続的に抜き

出しながら重合を行った。50時間後に排出口から排出された芳香族ポリカーボネートはMn5000であり、着色のない(b<sup>\*</sup>値3.3)透明なポリマーであった。クリアランスL(m)の数値は、式(1)の条件を満足している。0.5μmから20μmの範囲の微小異物の量は850個/gと少なかった。重合器の重合能力は124(ton/m<sup>2</sup>・hr)であった。

【0049】

【実施例8~11】実施例7と同様にワイヤを内装物とする種々の重合器を用いて、ビスフェノールAとジフェニルカーボネートから製造した、異なるMnの芳香族ポリカーボネートのプレポリマーを種々の重合条件で重合を行った。結果をまとめて表3、表4に示す。

【0050】

【比較例4】ワイヤ設置数が6本である他は、実施例9と全く同様に重合を行った。結果を表3、表4に示す。

【0051】

【実施例12】ビスフェノールAのかわりに1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンから製造したMn4900の芳香族ポリカーボネートのプレポリマーを用いる以外は、実施例10と全く同様の条件で反応を行った。50時間後に排出口から排出された芳香族ポリカーボネートはMn10200であり、着色のない(b<sup>\*</sup>値3.4)透明なポリマーであった。クリアランスL(m)の数値は、式(1)の条件を満足している。0.5μmから20μmの範囲の微小異物の量は、1250個/gと少なかった。重合器の重合能力は、64(ton/m<sup>2</sup>・hr)であった。

【0052】

【実施例13~16】芳香族ジヒドロキシ化合物として、ビスフェノールAのかわりに、ビスフェノールAとビスフェノールA以外の種々の芳香族ジヒドロキシ化合物との混合物を用いて製造したMn6000の芳香族ポリカーボネートのプレポリマーを用いる以外は実施例1と全く同様の条件で重合を行った。ただし、ビスフェノールAとビスフェノールA以外の芳香族ジヒドロキシ化合物の比率はモル比で1:1とし、その合計量は実施例1のビスフェノールAと当モルとした。結果をまとめて表5に示す。

【0053】

【表1】

		平 板					重 合 器					
		厚さ (mm)	幅 (mm)	長さ (mm)	設置数 (枚)	S (mm <sup>2</sup> )	内径 (mm)	V (mm <sup>3</sup> )	L (mm)	S/V (1/mm)	温度 (°C)	圧力 (Torr)
実 施 例	1	0.002	0.02	8	8	4.1	0.3	0.39	0.028	7.0	255	0.4
	2	0.001	0.08	8	20	8.9	0.3	0.50	0.05	10.9	245	0.7
	3	0.001	0.05	8	10	8.2	0.3	0.59	0.046	12.8	250	1.0
	4	0.001	0.08	4	1	3.9	0.3	0.34	0.08	3.8	278	0.8
	5	0.001	0.04	8	240	157.4	0.3	1.63	0.05	26.7	240	1.5
	6	0.001	0.04	8	600	393.6	0.3	1.63	0.05	241.6	240	1.8
比 較 例	1	0.002	0.03	8	8	4.1	0.3	0.39	0.05	7.0	255	0.4
	2	0.001	0.04	8	800	524.8	0.3	1.63	0.05	322.2	240	1.5

【0054】

【表2】

		プレポリマー		芳香族ポリカーボネート (GPa)			重合能力 (ton/hr・m <sup>2</sup> )
		Mn	濃度 (ton/hr)	Mn	b*値	重合量 (g/g)	
実 施 例	1	8000	0.02	11000	3.4	980	171
	2	5200	0.08	5000	3.3	1080	490
	3	4700	0.07	8900	3.3	970	486
	4	5700	0.02	19000	3.4	1100	116
	5	2200	0.30	4300	3.3	420	332
	6	1500	0.38	5300	3.3	1230	420
比 較 例	1	8000	0.02	11000	3.5	980	171
	2	2800	0.30	6100	3.3	4220	534

\*【0055】

【表3】

20

\*

		フ イ ヤ				重 合 器					
		厚 (mm)	長さ (mm)	設置数 (枚)	S (mm <sup>2</sup> )	内径 (mm)	V (mm <sup>3</sup> )	L (mm)	S/V (1/mm)	温度 (°C)	圧力 (Torr)
実 施 例	7	0.001	8	130	3.8	0.3	0.39	0.035	6.4	245	0.5
	8	0.002	8	34	1.7	0.3	0.39	0.048	2.9	265	0.7
	9	0.001	6	27	0.5	0.5	1.24	0.080	0.4	250	0.5
	10	0.0015	12	45	2.5	0.5	2.41	0.067	1.1	275	0.6
	11	0.001	8	3000	75.4	0.3	1.63	0.025	48.3	240	1.2
	比較例4	0.001	8	8	0.1	0.5	1.24	0.060	0.1	250	0.5

【0056】

\* \* 【表4】

		プレポリマー		芳香族ポリカーボネート (GPa)			重合能力 (ton/hr・m <sup>2</sup> )
		Mn	濃度 (ton/hr)	Mn	b*値	重合量 (g/g)	
実 施 例	7	2100	0.025	5000	3.2	850	124
	8	4300	0.015	7800	3.3	900	87
	9	6300	0.010	11200	3.2	1100	53
	10	4800	0.025	19300	3.3	1010	68
	11	1500	0.70	2800	3.3	1150	558
	比較例4	8200	0.015	7100	3.3	1100	9

【0057】

【表5】

	ビスフェノールA以外の芳香族ジヒドロキシ化合物	芳香族ポリカーボネート (304r)			重合能力 (ton/hr・m <sup>3</sup> )
		Mn	b*値	異物量 (ppm)	
実施例13		10500	3.4	980	154
実施例14		9800	3.3	1030	130
実施例15		2800	3.3	970	89
実施例16		4030	3.4	1100	157

【0058】

【発明の効果】フェノールの抜き出し効率の悪さや、攪拌動力の大きさ、シャワーによる分子鎖の切断とそれに伴う分子鎖上昇速度の低下やポリマーの着色、長い熱履歴を経た分解物のポリマーへの混入、容積効率の小ささ等の問題がなく、できるだけ小さい重合器でより多くの高品質な芳香族ポリカーボネートを、着色させたり、異物を生成させることなく、高い重合速度で、かつ工業的に好ましい方法で製造する事ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法を達成する重合器の一例を模式的に示す(a)正面から見た断面図、(b)上から見た断

面図である。

40 【図2】本発明の方法を達成する重合器の一例を模式的に示す(a)正面から見た断面図、(b)上から見た断面図である。

【図3】本発明で定義する重合器内腔及びクリアランスL(m)を説明するための(a)正面から見た重合器の説明図、(b)上から見た重合器の説明図である。

【符号の説明】

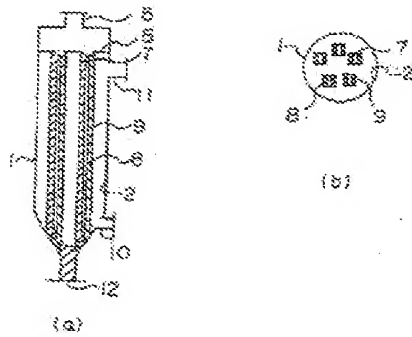
1. 重合器本体
2. 重合器内腔
3. 内装物
4. クリアランスL(m)

- 5. 原料供給口
- 6. 分散板
- 7. 平板
- 8. ポリマー
- 9. 蒸発面

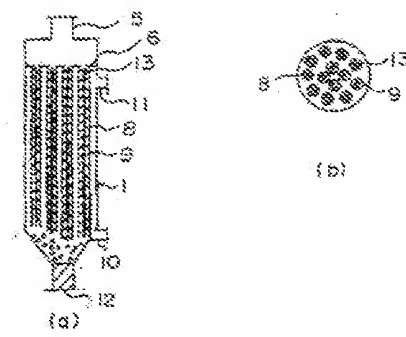
- \* 10. ガス供給口
- 11. ベント口
- 12. 排出口
- 13. ツイヤ

\*

【図1】



【図2】



【図3】

